

На правах рукописи

Кен Ольга Сергеевна

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории нелинейных оптических и фотоэлектрических явлений в полупроводниках ФТИ им. А.Ф. Иоффе
Сресели Ольга Михайловна

Официальные оппоненты:

Фирсов Дмитрий Анатольевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники

Федорцов Александр Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет», профессор кафедры общей и технической физики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится "___" _____ 2017 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д002.205.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе по адресу 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе и на сайте www.ioffe.ru.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан "___" _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Л.М. Сорокин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одной из задач современной оптоэлектроники является поиск новых материалов для фотодиодов и солнечных элементов, увеличение квантового выхода этих приборов и управление полосой их чувствительности. Среди полупроводниковых материалов кремний остается одним из наиболее привлекательных благодаря развитой технологии производства, дешевизне, возможности совместить на одном чипе опто- и микроэлектронные устройства. Длинноволновая граница чувствительности $\lambda_{гр}$ кремниевых фотодетекторов определяется шириной запрещенной зоны кремния $E_g(300\text{ K}) = 1.12\text{ эВ}$, что соответствует $\lambda_{гр} \sim 1.1\text{ мкм}$. В более коротковолновой области поглощение света происходит в приповерхностных слоях, при этом за счет большой скорости поверхностной рекомбинации чувствительность падает при уменьшении длины волны [1]. Это ограничивает диапазон чувствительности фотодетектора со стороны коротких длин волн.

Использование достижений нанотехнологии позволяет значительно улучшить характеристики кремниевых фотодетекторов. Известно, что в кристаллических кремниевых наночастицах (нанокристаллах) скорость оптических переходов выше, чем в объемном кремнии, а край оптического поглощения смещен в коротковолновую область вследствие квантово-размерного эффекта, и его положение зависит от размеров наночастиц [2]. Используя слой кремниевых наночастиц в качестве «широкозонного окна» [1], пропускающего в кремниевую подложку длинноволновое излучение и эффективно поглощающего свет из коротковолновой части спектра, можно добиться расширения спектра чувствительности кремниевого фотодетектора [3]. При этом получение слоев кремниевых наночастиц, как правило, не представляет больших технологических сложностей. Более того, при создании таких структур отсутствует проблема согласования постоянных решетки слоя и подложки, как в случае изготовления гетеропереходов.

Предел эффективности преобразования солнечной энергии для однопереходного кремниевого солнечного элемента составляет $\sim 33\%$ [4]. При этом почти 47% солнечной энергии теряется на разогрев решетки горячими носителями, появившимися при поглощении фотонов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны кремния $h\nu > E_g$ [5]. Использование в фотодетекторах и солнечных элементах кремниевых

нанокристаллов, в которых расстояние между уровнями размерного квантования больше энергии оптического фонона, замедляет процесс термализации горячих носителей и делает возможными другие пути преобразования высокоэнергетической части солнечной энергии. В частности, эффективным может стать обратный Оже-рекомбинации процесс ударной ионизации носителей, сопровождающийся их умножением [3,6].

Добиться увеличения квантовой эффективности фотодетекторов и солнечных элементов можно, используя нанокompозитные слои, состоящие из металлических и полупроводниковых наночастиц. В последнее время наблюдается растущий интерес к подобным системам. Нанокompозитные слои позволяют сочетать свойства квантоворазмерных полупроводниковых и металлических систем, а также получать новые свойства, не характерные для каждой из подсистем в отдельности. Металлические наночастицы, распределенные между наночастицами кремния, позволяют увеличить проводимость композитного слоя, обеспечивая более эффективный сбор фотоносителей. На границе между металлической и полупроводниковой наночастицами может возникать потенциальный барьер (аналогичный барьеру Шоттки) и встроенное электрическое поле. Это увеличивает эффективность разделения фотоносителей в таком композитном слое и позволяет рассматривать его как распределенный (объемный) переход металл-полупроводник с большой площадью (по аналогии с объемным гетеропереходом). Кроме того, в металлических частицах возможно возбуждение локализованных поверхностных плазмонов, что приводит к увеличению поглощения света в композитном слое и, следовательно, к усилению фототока [7].

Таким образом, применение кремниевых наночастиц и нанокompозитных слоев для создания фотодетекторов и солнечных элементов с улучшенными характеристиками: расширенным диапазоном чувствительности, увеличенной квантовой эффективностью в коротковолновой части спектра и др. — представляется актуальной проблемой, имеющей большую научную и практическую значимость.

Цель работы состояла в исследовании особенностей фотоэлектрических и оптических свойств структур на основе слоев аморфных и кристаллических наночастиц кремния, нанесенных на кристаллический кремний, и определение условий создания

фотодетекторов с улучшенными характеристиками на основе таких структур.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи:**

1. Изготовление слоев, состоящих из аморфных и кристаллических наночастиц кремния, несколькими методами: лазерным электродиспергированием (ЛЭД) с последующим высокотемпературным отжигом в кислороде, модифицированным магнетронным распылением, электрохимическим травлением.
2. Модификация метода ЛЭД для изготовления композитных слоев, состоящих из наночастиц кремния (Si) и золота (Au).
3. Исследование структурных свойств и состава полученных слоев в зависимости от условий их изготовления; методы исследования: атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света и инфракрасная (ИК) Фурье-спектроскопия.
4. Исследование оптических свойств полученных слоев: измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ), оптического пропускания и отражения, расчет спектров коэффициента поглощения — и выявление особенностей, обусловленных кислородной пассивацией поверхности и фазовым состоянием наночастиц кремния.
5. Измерение электрофизических характеристик (ВАХ) структур с указанными выше слоями на подложках монокристаллического кремния, определение основных закономерностей переноса заряда через структуры.
6. Измерение спектров фототока структур с разными слоями наночастиц кремния, исследование зависимости их спектральной чувствительности от различных параметров (приложенного электрического поля, интенсивности света и др.), а также от условий изготовления и обработки.
7. Анализ полученных результатов для определения возможностей увеличения квантовой эффективности и расширения спектра fotocувствительности исследованных структур; анализ механизмов усиления фототока в исследованных структурах.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись слои, содержащие аморфные и/или кристаллические наночастицы кремния, и структуры с этими слоями. Были исследованы полученные методом ЛЭД слои плотноупакованных аморфных наночастиц кремния, слои окисленных

наночастиц кремния и композитные слои из наночастиц кремния и золота, а также слои аморфных наночастиц в матрице субоксида кремния, полученные магнетронным распылением, и нанопористый кремний, содержащий кремниевые нанокристаллы, полученный электрохимическим травлением.

В работе применяли комплексные методы исследования электрических, оптических и фотоэлектрических характеристик, а также определения морфологии и структурных параметров исследуемых объектов.

Научная новизна работы

Методом ЛЭД получены новые низкоразмерные объекты: плотноупакованные слои аморфных наночастиц кремния, окисленные наночастицы кремния, а также композитные слои, состоящие из наночастиц кремния и золота в различных соотношениях; изучены их оптические и фотоэлектрические свойства.

Обнаружено, что высокотемпературный отжиг в кислороде слоев плотноупакованных наночастиц кремния, полученных методом ЛЭД, приводит к значительному усилению ФЛ слоев, а фоточувствительность отожженных структур в области 350–500 нм на порядок превышает чувствительность неотожженных.

Впервые обнаружено пороговое возрастание квантовой эффективности фототока структур с нанопористым кремнием при увеличении энергии кванта света в УФ области. Установлена корреляция между величиной пороговой энергии фотонов ($h\nu_{\text{thr}}$), при которой начинался рост эффективности фототока, и эффективной запрещенной зоны пористого кремния (E_g^*): $h\nu_{\text{thr}} \approx 2E_g^*$. Предложено объяснение обнаруженного эффекта в рамках описанной в литературе модели рождения дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотонносителями в ансамбле наночастиц.

Обнаружено пороговое возрастание квантовой эффективности фототока структур со слоями аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния, полученных методом магнетронного распыления кремниевой мишени в смеси силана, водорода и кислорода, которое наблюдается при увеличении кванта света $h\nu \gtrsim 2.4\text{--}2.5$ эВ. Показано, что этот рост может быть описан в рамках модели ударной ионизацией горячими фотонносителями с участием примесных уровней.

Впервые созданы структуры с композитным слоем, состоящим из наночастиц кремния и золота, обладающие фоточувствительностью, превышающей 15 А/Вт в области длин волн 500–1000 нм, что (в предположении равенства квантового выхода единице) соответствует коэффициенту усиления фототока до 35.

Практическая значимость работы

Результаты экспериментальных исследований могут быть использованы для разработки и изготовления чувствительных фотодетекторов на основе полученных структур. Наибольший практический интерес с этой точки зрения представляют структуры с композитными слоями Si–Au, обладающие значительной фоточувствительностью и усилением фототока в широком спектральном диапазоне (300–1100 нм).

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Использование в работе современных методов исследования изучаемых объектов свидетельствует о надежности полученных научных данных. Основные научные положения и выводы базируются на обширном экспериментальном материале. Высокая степень достоверности результатов обеспечивается их проверенной воспроизводимостью и применением взаимодополняющих методов исследования. Результаты работы прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях и опубликованы в авторитетных реферируемых международных журналах.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Высокотемпературный (1000–1100 °С) отжиг в кислороде слоев аморфных кремниевых наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования, приводит к росту интенсивности фотoluminesценции слоя на порядок благодаря пассивации поверхности наночастиц кислородом.
2. Пороговый рост квантовой эффективности фототока в УФ области спектра в структурах, состоящих из слоя нанопористого кремния на с-Si подложке, обусловлен появлением дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотоносителями, энергия которых вдвое превышает ширину оптической щели нанопористого кремния.
3. В структурах, представляющих собой слой аморфных Si наночастиц в матрице SiO₂, полученный модифицированным методом магнетронного

распыления, на кремниевой подложке *p*-типа, пороговый рост квантовой эффективности фототока с увеличением энергии кванта света свыше 2.4 эВ обусловлен ударной ионизацией примесных уровней горячими фотоносителями.

4. В результате отжига в кислороде при 1000 °С фоточувствительность структур, представляющих собой слой аморфных Si наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования, на кремниевой подложке *p*-типа, увеличивается на порядок в области длин волн 350–500 нм, что обусловлено транзисторным усилением фототока в структуре.

5. Максимальная фоточувствительность структур с композитным слоем, состоящим из Si и Au наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования на кремниевых подложках *p*-типа, достигается при объемном соотношении Si:Au в слое, близком к 1:1, и превышает 15 А/Вт в области длин волн 500–1000 нм, при этом коэффициент усиления фототока достигает 35.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: European Material Research Society Spring Meeting (Lille, France, 2016), European Material Research Society Fall Meeting (Warsaw, Poland, 2011, 2015), 31th International Conference on the Physics of Semiconductors (Zurich, Switzerland, 2012), NANOSMAT Conference (Granada, Spain, 2013), 23rd International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology” (Saint Petersburg, Russia, 2015), IX, XI и XII Российские конференции по физике полупроводников (Новосибирск – Томск, 2009; Санкт-Петербург, 2013; Звенигород, 2015), VII–X Международные конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт Петербург, Россия, 2010, 2012, 2014, 2016), XI и XIII Всероссийские молодежные конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2009, 2011), Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «ФизикА.СПб» (Санкт-Петербург, 2010), Международная школа-конференция молодых ученых «Современные проблемы физики», (Минск, Белоруссия, 2010).

Публикации

Основные результаты диссертации представлены в 24 публикации, 9 из которых — статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ [A1–A9].

Личный вклад автора

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают личный вклад автора. Цели и задачи работы сформулированы при участии автора, как и выбор методик исследования. Описанные в диссертации экспериментальные исследования, а также обработка экспериментальных данных проведены совместно с соавторами. Вклад автора является определяющим при написании статей, раскрывающих содержание работы.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 150 наименования. Общий объем диссертации составляет 140 страниц. Работа содержит 89 рисунков, 2 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы ее цели, отмечены научная новизна и практическая ценность, изложены представляемые к защите научные положения.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена описанию методов создания и свойств структур с кремниевыми наночастицами. В § 1.1 рассмотрены основные методы получения слоев, содержащих наночастицы кремния (Si НЧ): электрохимическое травление кремния, магнетронное распыление SiO или сораспыление Si и SiO₂ мишеней, имплантация ионов Si⁺ в SiO₂, плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PECVD), лазерная абляция, — описаны структурные особенности получаемых слоев, а также указаны достоинства и недостатки каждого метода.

Параграфы 1.2-1.3 посвящены описанию проявления квантово-размерного эффекта в свойствах Si наночастиц. Кристаллические наночастицы кремния (нанокристаллы) размерами несколько нанометров представляют собой квазинульмерные объекты. Трехмерное ограничение движения носителей заряда приводит к квантованию их энергии (квантово-размерный эффект), благодаря чему энергетический спектр носителей заряда становится дискретным [2,8,9]. Кроме того, энергетическая щель (разность между энергией нижнего уровня, отщепившегося от края зоны проводимости, и верхнего уровня валентной зоны) оказывается больше ширины запрещенной зоны объемного полупроводника на энергию размерного квантования (confinement energy)

[8]. При рассмотрении ансамбля Si НЧ, характеризующегося дисперсией НЧ по размерам, можно говорить об эффективной ширине запрещенной зоны или об оптической щели. Кроме того, в § 1.3 приведены данные по влиянию на спектр электронных состояний и оптические свойства Si НЧ типа пассивации их поверхности (водородная, кислородная и др.), а также наличия и типа диэлектрической матрицы, в которой находятся НЧ.

В §§ 1.2-1.3 также приводятся результаты теоретических расчетов спектра электронных состояний в аморфных Si НЧ, а также экспериментальные результаты исследования оптических свойств систем с аморфными Si НЧ, показывающие, что квантово-размерный эффект может проявляться в свойствах не только кристаллических, но и аморфных НЧ.

Параграф 1.4 посвящен обзору фотоэлектрических свойств структур с Si НЧ. Рассмотрены основные типы структур с наночастицами, предложенные в разных работах для создания фотодетекторов, а также приведены имеющиеся данные о фотоэлектрических свойствах таких структур. Отдельно (п. 1.4.2) рассмотрены способы получения большой спектральной чувствительности и основные механизмы внутреннего усиления фототока, которые могут реализовываться в фотодетекторах на основе объемных и квантово-размерных полупроводниковых структур: ударная ионизация, транзисторное усиление, усиление фотопроводимости, плазмонное усиление.

Вторая глава носит методический характер. В ней описание методы, с помощью которых изготавливались различные слои, содержащие Si НЧ, и структуры с такими слоями, которые были исследованы в данной работе. Также описаны методики исследования полученных слоев и структур: спектроскопия фотolumинесценции (ФЛ), оптического пропускания и отражения, комбинационного рассеяния света (КРС), ИК Фурье-спектроскопия, методы измерения и обработки вольт-амперных характеристик, спектроскопия фототока.

Третья глава посвящена результатам исследования оптических свойств слоев, состоящих из аморфных наночастиц кремния, полученных методом лазерного электродиспергирования (ЛЭД), – nano-Si. Совместный анализ результатов атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии показал, что слой nano-Si представляет собой ансамбль плотноупакованных Si НЧ со средним размером чуть менее 2 нм [10]. Спектр КРС слоя nano-Si напоминает спектр аморфного гидрогенизированного кремния, полученного методом PECVD [11], но структурные параметры этих материалов различны. Слои nano-Si

проявляют большую стабильность к окислению. Так, спектры ИК-пропускания в области колебаний Si–O–Si связей, измеренные после длительного хранения образцов на воздухе при комнатной температуре, показывают почти полное отсутствие связанного кислорода в слое папо-Si.

Спектр ФЛ слоя папо-Si представляет собой довольно широкую полосу с максимумом на длине волны $\lambda \sim 600$ нм (2.1 эВ) и шириной на полувысоте ~ 180 нм (рис. 1 а, пунктир). Время спада этой полосы составляет менее 100 нс. Незначительная интенсивность ФЛ и относительно высокая проводимость слоев свидетельствуют о плохой пассивации поверхности НЧ.

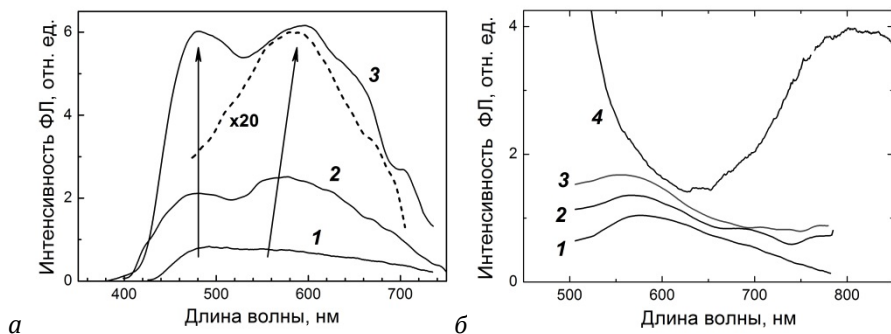


Рисунок 1 – (а) Спектры ФЛ слоя папо-Si, полученного методом ЛЭД в вакууме, после одного (1), двух (2) и четырех (3) последовательных отжигов в кислороде до 1000 °С. Пунктиром показан спектр ФЛ неотожженного слоя папо-Si, умноженный на 20. (б) Спектры ФЛ слоя папо-Si, полученного методом ЛЭД при давлении кислорода 50 мПа: неотожженного (1), после одного (2), двух (3) и трех (4) последовательных отжигов в аргоне при 1000–1100 °С. Толщина слоев ~ 300 нм. ФЛ возбуждалась непрерывным лазером с длиной волны $\lambda = 404$ нм.

С целью увеличения интенсивности ФЛ слоев папо-Si было предложено ввести в слои кислород. Для этого использовались два метода: отжиг готового слоя папо-Si в атмосфере кислорода при 1000–1100 °С и проведение ЛЭД при разных давлениях кислорода (5–50 мПа) с последующим отжигом в аргоне до 1000–1100 °С. Показано, что в обоих случаях кислород проникает в слой папо-Si, при этом структура слоя сохраняется. В результате отжигов происходит кристаллизация некоторой части аморфных Si НЧ, что приводит к образованию в слое папо-Si кремниевых нанокристаллов.

В обоих случаях получено общее возрастание интенсивности ФЛ после каждого следующего отжига (рис. 1 а, б), при этом происходит

изменение формы спектра ФЛ. Так, в результате отжига слоя nano-Si в кислороде (первый вариант) в спектре появляется коротковолновая полоса, которая может быть обусловлена как излучательной рекомбинацией носителей через уровни на окисленной поверхности Si НЧ (на границе Si/SiO_x), так и излучательными переходами в Si нанокристаллах, образовавшихся при кристаллизации аморфных наночастиц после отжига. Увеличение интенсивности ФЛ в результате отжигов в кислороде обусловлено уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации вследствие пассивации поверхности Si НЧ кислородом.

Сканирующая туннельная микроскопия показала, что слои nano-Si, полученные методом ЛЭД при разных давлениях кислорода, (второй вариант) состоят из наночастиц так же, как и при изготовлении в вакууме. При этом в результате взаимодействия кислорода с поверхностью Si НЧ в процессе ЛЭД поверхность НЧ окисляется. Рост интенсивности ФЛ таких слоев после отжигов в аргоне обусловлен структурированием оксидного слоя SiO_x на поверхности Si НЧ, что приводит к уменьшению количества дефектов, являющихся центрами безызлучательной рекомбинации. Об уменьшении степени разупорядочения Si–O–Si связей свидетельствует сужение пика ИК-поглощения [12] после отжига. Длинноволновый максимум ФЛ, появляющийся после третьего отжига (рис.1 б, кривая 4), по-видимому, обусловлен излучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар в Si частицах больших размеров, образовавшихся в результате коагуляции наночастиц.

В **четвертой главе** приведены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств структур на основе четырех типов слоев, содержащих аморфные и кристаллические Si НЧ:

- слоев нанопористого кремния, изготовленных электрохимическим травлением;
- слоев аморфных Si НЧ в матрице субоксида кремния SiO_x, созданных методом магнетронного распыления Si мишени в смеси SiH₄, H₂ и O₂;
- слоев плотноупакованных аморфных Si НЧ, полученных методом ЛЭД;
- композитных слоев, состоящих из Si и Au наночастиц, изготовленных по модифицированной методике ЛЭД.

Слои Si НЧ были получены на подложках монокристаллического кремния *p*-типа проводимости, 1-4 Ом·см, с омическим контактом к

подложке. Верхний контакт к слою Si НЧ обеспечивался напылением полупрозрачной золотой пленки или золотой сетки.

В § 4.1 проанализированы особенности вольт-амперных характеристик (ВАХ) полученных структур, сделаны выводы о механизмах протекания тока. Типичные ВАХ большинства исследуемых структур имеют диодный характер с пропускным направлением, соответствующим положительному смещению на Si подложке p -типа. Степенная зависимость прямого тока от напряжения $I \propto U^b$ ($b > 2$) характерна для токов, ограниченных объемным зарядом [13], и свидетельствует о том, что протекание тока через структуру управляется инжекцией носителей из верхнего Au контакта в слой Si НЧ.

В §§ 4.2–4.3 приведены результаты исследования фотоэлектрических свойств указанных выше структур со слоями Si НЧ. Диодный характер ВАХ позволил исследовать большинство структур с различными слоями Si НЧ в фотодиодном режиме, измеряя фототок при приложении запертого смещения (на подложку подано отрицательное смещение по отношению к слою). В § 4.2 на примере структуры с нанопористым кремнием проиллюстрировано расширение спектра fotocувствительности. Нанопористый кремний содержит кристаллические Si наночастицы (нанокристаллы) [2,9] и вследствие квантово-размерного эффекта обладает яркой ФЛ в видимой области спектра (см. вставку на рис. 2). Оказалось, что спектр fotocувствительности структур с пористым кремнием на Si подложках расширен в коротковолновую область по отношению к спектру fotocувствительности объемного кремния и представляет собой широкую полосу с двумя максимумами. Показано, что благодаря увеличению ширины запрещенной зоны вследствие квантово-размерного эффекта нанопористый кремний в исследованных структурах играет роль т.н. «широкозонного окна»: в длинноволновой области спектра чувствительности структуры вклад в фототок вносит подложка, в коротковолновой — слой нанопористого кремния.

Параграф 4.3 посвящен обсуждению результатов, свидетельствующих о наличии механизмов внутреннего усиления фототока в исследуемых структурах. В п. 4.3.1 приведены результаты измерений фототока структур с нанопористым кремнием в УФ области спектра. Обнаружено пороговое возрастание квантовой эффективности фототока при увеличении энергии кванта света $h\nu \geq 3.5$ эВ (рис. 2). Показано существование корреляции между величиной пороговой энергии фотонов $h\nu_{\text{thr}}$, при которой начинается рост, и положением максимума

спектра ФЛ пористого кремния, принятого за оценку эффективной ширины запрещенной зоны (E_g^*): $h\nu_{\text{thr}} \approx 2E_g^*$ (см. вставку на рис. 2). Обнаруженный эффект объясняется в рамках описанной в литературе модели рождения дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотоносителями в ансамбле наночастиц [6].

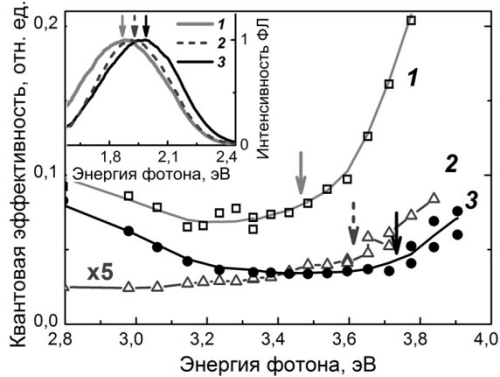


Рисунок 2 – Спектры квантовой эффективности фототока трех образцов структур с пористым кремнием и спектры их ФЛ (на вставке). Стрелками показаны пороговые значения энергии фотонов, при которых начинается рост эффективности фототока, и коррелирующие с ними положения максимумов ФЛ.

В п. 4.3.2 представлены результаты исследования фотоэлектрических свойств структур со слоями аморфных Si НЧ в матрице SiO_x , созданных методом магнетронного распыления Si мишени в смеси SiH_4 , H_2 и O_2 . Обнаружено, что в коротковолновой области спектра наблюдается рост квантовой эффективности фототока с увеличением кванта света выше порога $h\nu_{\text{thr}} \approx 2.4\text{--}2.5$ эВ (рис. 3). Установлено, что рост квантовой эффективности обусловлен ударной ионизацией горячими фотоносителями примесных уровней, находящихся на глубине ~ 0.8 эВ от края оптической щели.

В п. 4.3.3 приведены результаты исследования влияния отжига в кислороде на фотоэлектрические свойства структур со слоем nano-Si , полученным методом ЛЭД в вакууме. Обнаружено, что отжиг в кислороде при температуре ~ 1000 °С, с одной стороны, приводит к просветлению слоя nano-Si , а с другой стороны — к увеличению фоточувствительности структур в коротковолновой области (рис. 4). Структуры с отожженным в кислороде слоем nano-Si обладают чувствительностью в области 350–500 нм, более чем на порядок превышающей чувствительность исходных структур, что обусловлено транзисторным усилением фототока.

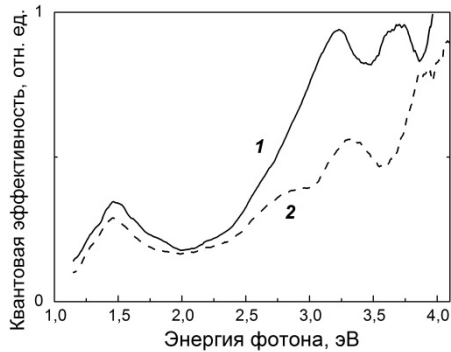


Рисунок 3 – Спектры квантовой эффективности фототока двух структур со слоем аморфных Si НС в матрице SiO_x, изготовленных методом магнетронного распыления при концентрациях O₂ в рабочем газе, мол. %: 22 (1) и 30 (2). К структурам приложено напряжение 2.7 В в заперном направлении.

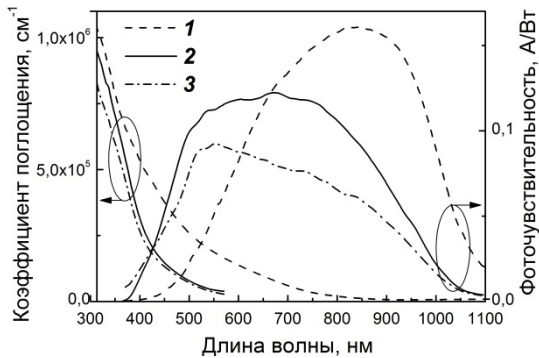


Рисунок 4 – Спектры фоточувствительности (правая шкала) структур со слоем nano-Si: до отжига (1), после одного (2) и двух (3) отжигов в кислороде до 1000 °С. К структурам приложено напряжение 2.7 В в заперном направлении. Также приведены спектры коэффициента поглощения (левая шкала) соответствующих слоев nano-Si, полученных на кварцевых подложках.

Наибольший практический интерес и новизну представляют структуры с композитным слоем из наночастиц Si и Au (nano-Si-Au), особенности фотоответа которых описаны в п. 4.3.4. Эти структуры обладают большой фоточувствительностью в широком спектральном диапазоне 300–1100 нм, при этом фоточувствительность сильно зависит от соотношения Si:Au в слое (рис. 5 а). При объемного соотношении Si:Au ~ 1:1 фоточувствительность в видимой области превышает 15 А/Вт, что соответствует коэффициенту усиления более 30 (рис. 5 б). Предложены

модели усиления фототока на основе эффекта усиления фотопроводимости и транзисторного эффекта.

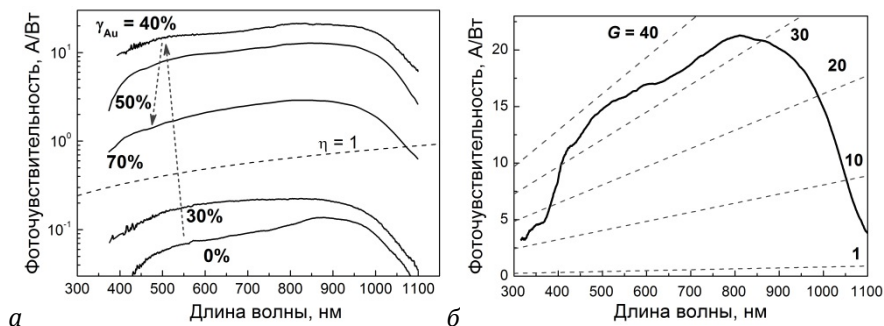


Рисунок 5 – (а) Спектры фоточувствительности (в полулогарифмическом масштабе) структур с композитным слоем nano-Si-Au при различной объемной доле золота γ_{Au} в композитном слое (к структурам приложено запорное напряжение 1.3 В). (б) Спектр чувствительности оптимизированной структуры с композитным слоем nano-Si-Au с $\gamma_{\text{Au}} = 50\%$, к структуре приложено запорное напряжение 0.4 В. Пунктиром показаны линии, соответствующие постоянному коэффициенту усиления G (в предположении равенства квантового выхода η единице).

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы:

1. Методом лазерного электродиспергирования и его модификациями получены слои плотноупакованных аморфных наночастиц кремния и окисленных наночастиц кремния с разной степенью окисления, а также композитные слои, состоящие из наночастиц кремния и золота с различным объемным соотношением Si:Au.
2. Показано, что отжиги в кислороде при температуре $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ приводят к значительному усилению фотолюминесценции слоев плотноупакованных аморфных наночастиц кремния, полученных лазерным электродиспергированием. Это объясняется уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации вследствие пассивации поверхности аморфных наночастиц кислородом. Появление в спектре фотолюминесценции дополнительного коротковолнового максимума связано с излучательной рекомбинацией в кремниевых нанокристаллах, образующихся в слое после отжига за счет кристаллизации некоторой части аморфных наночастиц.
3. Показано, что спектральная область фоточувствительности всех исследованных структур со слоями наночастиц кремния, полученными разными методами, расширена в коротковолновую область по отношению

к структурам на основе объемного кремния. Так, в спектре фототока структур со слоем нанопористого кремния, который представляет собой ансамбль кремниевых нанокристаллов, наблюдаются два широких пика с максимумами при $\lambda \sim 1000$ и 550 нм. Эти максимумы обусловлены вкладами в фототок от кремниевой подложки и от слоя пористого кремния, соответственно.

4. В спектрах квантовой эффективности фототока структур с нанопористым кремнием обнаружено пороговое возрастание эффективности фототока в УФ области. Установлена корреляция между величиной пороговой энергии фотонов ($h\nu_{\text{thr}}$), при которой начинается рост, и эффективной шириной запрещенной зоны пористого кремния (E_g^*): $h\nu_{\text{thr}} \approx 2E_g^*$. Эффект объяснен рождением дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотоносителями в ансамбле наночастиц. По нашим сведениям, это первое наблюдение данного эффекта в фотоэлектрических свойствах структур с Si наночастицами.

5. Максимум спектра фоточувствительности отожженных структур со слоем наночастиц кремния, полученным лазерным электродиспергированием, смещен в коротковолновую сторону по отношению к спектру исходных (неотожженных) структур. В области 350–500 нм фоточувствительность отожженных структур примерно на порядок превышает чувствительность неотожженных, что обусловлено транзисторным усилением фототока.

6. Обнаружено, что в структурах со слоем аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния, полученным методом магнетронного распыления кремниевой мишени в смеси силана, водорода и кислорода, наблюдается рост квантовой эффективности фототока с увеличением кванта света $h\nu \gtrsim 2.4\text{--}2.5$ эВ. Показано, что этот рост обусловлен ударной ионизацией примесных уровней горячими фотоносителями.

7. В структурах с композитным слоем, состоящим из наночастиц кремния и золота и изготовленным модифицированным методом лазерного электродиспергирования на Si подложках, получено значительное усиление фототока в широкой спектральной области. При объемном соотношении Si:Au в слое $\sim 1:1$ структуры обладают фоточувствительностью более 15 А/Вт в диапазоне длин волн 500–1000 нм и коэффициентом усиления фототока, достигающим 35. Усиление фототока в таких структурах может объясняться как механизмом усиления

фотопроводимости, так и транзисторным усилением фототока. Показана перспективность этих структур для создания фотодетекторов слабых сигналов с расширенной спектральной областью чувствительности.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] O.M. Sreseli, O.S. El'tsina, L.V. Belyakov, D.N. Goryachev. Observation of space-separated multiexciton generation in photocurrent of Au/por-Si/p-Si structure // Appl. Phys. Lett. 95, 031914 (2009).

[A2] О.Б. Гусев, Ю.С. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. Люминесценция аморфных нанокластеров кремния. Письма в ЖЭТФ 94(5), 402-405 (2011).

[A3] O.M. Sreseli, O.B. Gusev, J.S. Vainshtein, Yu.K. Undalov, O.S. Yeltsina, A.A. Sitnikova, E.I. Terukov. Photocurrent and Photoluminescence of Amorphous Silicon Nanoclusters Embedded in Silicon Suboxide Matrix // Solid State Phenomena, vols. 178-179, 465-470 (2011).

[A4] Olga S. Yeltsina, Dmitrii A. Andronikov, Alexei V. Kukin, Julia S. Vainshtein, and Olga M. Sreseli. Influence of oxygen on light emission from amorphous silicon nanoclusters // Phys. Status Solidi C 9(6), 1471-1473 (2012).

[A5] J.S. Vainshtein, O.S. Yeltsina, E.I. Terukov, O.M. Sreseli. Photocurrent and photovoltage spectroscopy of amorphous silicon nanoclusters // Physica E vol.49, 72-75 (2013).

[A6] О.С. Ельцина, Д.А. Андроников, М.Ю. Семерухин, Д.А. Явсин, Ю.С. Вайнштейн, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. Оптические постоянные тонких пленок наночастиц кремния, полученных методом лазерного электродиспергирования // ФТП 47(10), 1376-1380 (2013).

[A7] О.С. Кен, Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, С.Н. Данилов, А.Н. Смирнов, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. Спектральные особенности фототока структур с наночастицами кремния // ФТП 48(11), 1555-1561 (2014).

[A8] О.С. Кен, В.С. Левицкий, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич, В.Ю. Давыдов, О.М. Сресели. Оптические и структурные свойства композитных слоев Si:Au, полученных лазерным электродиспергированием // ФТП 50(3), 423-430 (2016).

[A9] O. Ken, D. Yavsin, P. Dementev, S. Gurevich, O. Sreseli. Dual mechanism of photoresponse in composite Si–Au nanolayers crystalline silicon // *Phys. Status Solidi A* 213(11), 2906–2910 (2016).

Список цитируемой литературы

1. Зи, С. Физика полупроводников: 2 т. / С. Зи. — М. : Мир, 1984. — т. 2. — 456 с.
2. Ищенко, А. А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А. А. Ищенко, Г. В. Фетисов, Л. А. Асланов. — М. : Физматлит, 2011. — 647 с.
3. Nozik, A. J. Quantum dot solar cells / A. J. Nozik // *Next generation photovoltaics* / ed. A. Martí, A. Luque. — Bristol and Philadelphia: IOP Publishing Ltd., 2004. — P. 196–222.
4. Shockley, W. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells / W. Shockley, H.J. Queisser // *J. Appl. Phys.* — 1961. — Vol. 32. — № 3. — P. 510–519.
5. Beard, M. C. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals / M. C. Beard, K. P. Knutsen, P. Yu, J. M. Luther, Q. Song, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7. — № 8. — P. 2506–2512.
6. Timmerman, D. Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications / D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I. N. Yassievich, T. Gregorkiewicz // *Nat. Photonics.* — 2008. — Vol. 2. — № 2. — P. 105–109.
7. Atwater, H. A. Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. A. Atwater, A. Polman // *Nat. Mater.* — 2010. — Vol. 9. — № 3. — P. 205–213.
8. Ю, П. Основы физики полупроводников. / П. Ю, М. Кардона. М. : Физматлит, 2002. — 560 с.
9. Cullis, A. G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A. G. Cullis, L. T. Canham, P. D. J. Calcott // *Appl. Phys. Rev.* — 1996. — Vol. 82. — № 3. — P. 909–965.
10. Гуревич, С. А. Структурные и электрические свойства гранулированных пленок из аморфных наночастиц Si, полученных методом лазерного электродиспергирования / С. А. Гуревич, Д. А. Андроников, В. Ю. Давыдов, В. М. Кожевин, И. В. Макаренко, А. Н. Титков, Д. А. Явсин, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин // *Труды XIV международного симпозиума «Нанозелетроника и нанозелетроника», 15–19 марта 2010 г.* — Нижний Новгород, 2010. — с. 333–334.
11. Астрова, Е. В. Исследование структуры и состава кремниевых микроструктур, подвергшихся циклическому внедрению и

- экстракции лития / Е. В. Астрова, Г. В. Ли, А. В. Парфеньева, А. М. Румянцев, В. В. Жданов, С. И. Павлов, В. С. Левицкий, Е. И. Теруков, В. Ю. Давыдов // ЖТФ. — 2015. — т. 85. — № 4. — с. 52-61.
12. Pai, P. G. Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition // J. Vac. Sci. Technol. A. — 1986. Vol. 4. — № 3. — P. 689.
13. Роуз, А. Основы теории фотопроводимости / А. Роуз. — М. : Мир, 1966. — 91 с.